

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年12月9日 (09.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/106702 A1

- (51) 国際特許分類: F01N 3/02, B01D 39/20, 46/00
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006424
(22) 国際出願日: 2004年5月6日 (06.05.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2003-128388 2003年5月6日 (06.05.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) (JP/JP); 〒5038004 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).

- (72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 啓二 (YAMADA, Keiji) (JP/JP); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川

(74) 代理人: 安富 康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

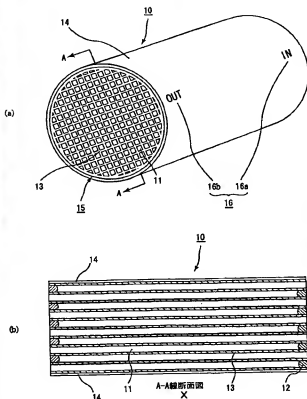
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE BODY

(54) 発明の名称: ハニカム構造体



X...A-A CROSS SECTION

(57) Abstract: A honeycomb structure body that is used by being inserted in piping forming a gas exhaust path of an internal combustion engine and is capable of being clearly separated into the side into which an exhaust gas flows and the side from which the exhaust gas flows. A column-like honeycomb structure body is made of a porous ceramic and has a large number of through-holes arranged in its length direction. Information that relates to the honeycomb structure body is indicated on its outer peripheral surface and/or end face.

(57) 要約: 本発明の目的は、内燃機関の排気通路を構成する配管に挿入して使用され、排気ガスが流入する側と、排気ガスが流出する側とを明確に区別することができるハニカム構造体を提供することにある。本発明は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックからなる柱状のハニカム構造体であって、その外周表面及び/又は端面に、上記ハニカム構造体に関する情報が表示されていることを特徴とするハニカム構造体である。



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ハニカム構造体

関連出願の記載

- 5 本出願は、2003年5月6日に出願された日本国特許出願2003-128388号を基礎出願として優先権主張する出願である。

技術分野

- 10 本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気を浄化するフィルタ等に用いるハニカム構造体に関する。

背景技術

- 15 バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガスを浄化するための排気ガス浄化用ハニカムフィルタや、触媒担持体が種々提案されている。

- 具体的な排気ガス浄化用ハニカムフィルタとしては、例えば、図5に示したようなものを挙げることができる。図5に示した排気ガス浄化用ハニカムフィルタでは、炭化珪素等からなる多孔質セラミック部材30がシール材層23を介して複数個結束されてセラミックブロック25を構成し、このセラミックブロック25の周囲にシール材層24が形成されている。また、この多孔質セラミック部材30は、図3に示したように、長手方向に多数の貫通孔31が並設され、貫通孔31同士を隔てる隔壁33がフィルタとして機能するようになっている。

- 20 即ち、多孔質セラミック部材30に形成された貫通孔31は、図3(b)に示したように、排気ガスの入口側又は出口側の端部のいずれかが封止材32により目封じされ、一の貫通孔31に流入した排気ガスは、必ず貫通孔31を隔てる隔壁33を通過した後、他の貫通孔31から流出されるようになっている。

また、このような形態のセラミック構造体において、貫通孔の端部が目封じされておらず、該貫通孔内に、触媒が担持された触媒担持体も提案されている。

また、上記排気ガス浄化用ハニカムフィルタや、触媒担持体に用いられるハニ

カム構造体は、例えば、下記のような方法により製造されている。

即ち、まず、原料であるセラミック粒子の他に溶剤やバインダー等を含む混合組成物を調製し、この混合組成物を用いて押出成形等を行うことにより、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の成形体を作製し、この成形体を所定の長さに切断する。

次に、得られた成形体を乾燥し、水分を飛散させることにより、一定の強度を有し、取り扱いが容易な成形体の乾燥体とし、続いて、この乾燥体の両端部をカッター等で切断する切断工程を行うことにより、均一な長さのセラミック成形体を作製する。

- 10 そして、このセラミック成形体の端部を上記セラミック粒子を主成分とする封止材で市松模様状に封口し、その後、脱脂、焼成の各処理を施すことで多孔質セラミック部材 30 を製造する（図 3 参照）。

さらに、この多孔質セラミック部材 30 の両端面に保護フィルムを貼り付け、図 4 に示すように、多孔質セラミック部材 30 を接着剤層 23 となるシール材ペーストを介して複数個積層することによりセラミック積層体を組み上げ、乾燥後、所定形状に切削してセラミックブロック 25 を作製する。そして、このセラミックブロック 25 の外周部にシール材ペーストを塗布してシール材層 24 を形成し、上記保護フィルムを剥離することにより、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体 20 とすることができる（図 5 参照）。

- 20 また、上述した封口する工程を行わずに多孔質セラミック部材 30 の積み上げ等の工程を行った場合には、触媒担持体として使用することができる。

しかしながら、このような方法で排気ガス浄化用ハニカムフィルタや触媒担持体を製造した場合には、その製造工程における多孔質セラミック部材の収縮誤差や、セラミック積層体を組み上げる際の位置ズレ、多孔質セラミック部材に生じる反り等に起因して、排気ガス浄化用ハニカムフィルタ等の端面には、多孔質セラミック部材が飛び出した部分と窪んだ部分（凹凸）とが形成されることとなる。

また、排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、通常、内燃機関の排気通路を構成する配管に挿入して使用するが、上述したように、排気ガス浄化用ハニカムフィルタの端面に凹凸が形成されると、配管に挿入する際に、排気ガス浄化用ハニカ

ムフィルタが斜めに挿入され、長時間使用した場合には不都合が生じることがある。また、配管にテーパ状に絞り込んだ部分が存在する場合には、この部分に排気ガス浄化用ハニカムフィルタの端部がぶつかり、破損が生じてしまうことがあった。

- 5 そこで、このような問題点を解消するために、その両端面に平坦化加工が施された排気ガス浄化用ハニカムフィルタが開示されている（例えば、特開 2002-224516 号公報参照）。このように、排気ガス浄化用ハニカムフィルタの両端を平坦に加工することは、上述した問題を解決するうえで有用であるものの、経済的には不利であった。
- 10 また、上記排気ガス浄化用ハニカムフィルタをパーティキュレートを捕集するためのフィルタとして使用する場合、このフィルタには、排気ガスが流入する側が開放され、その反対側が封口されたパーティキュレートを捕集するための貫通孔（以下、ガス流入セルともいう）と、排気ガスが流入する側が封口され、その反対側が開放された基本的にパーティキュレートを捕集されることのない貫通孔（以下、
- 15 ガス流出セルともいう）とが存在することとなる。また、各貫通孔には、必要に応じて、 NO_x ガス等を浄化するための触媒や NO_x ガス吸収金属が付与されることとなる。

このような排気ガス浄化用ハニカムフィルタにおいては、ガス流入セルでパーティキュレートを効率よく燃焼させることができ、ガス流出セルで NO_x ガス等を

20 効率よく浄化することができることが望ましい。

- そこで、ガス流入セルの壁面の表面積が、ガス流出セルの壁面の表面積よりも大きくなるように貫通孔を形成した排気ガス浄化用ハニカムフィルタが提案されている（例えば、特開平 3-49608 号公報参照）。このような排気ガス浄化用ハニカムフィルタでは、ガス流入セルに大量のアッシュを溜めることができ、
- 25 圧力損失の上昇を抑えることができる。

また、ガス流出セルにのみ NO_x ガスを浄化するための触媒が付与された触媒担持体や、 NO_x ガス吸収金属をガス流入側からガス流出側に向って、その濃度が高くなるように濃度勾配をもたせた排気ガス浄化用ハニカムフィルタが提案されている（例えば、特開 2002-349238 号公報、特開平 7-13222

6号公報参照)。

- これらのガス流入セルとガス流出セルとの形状を不均一にした排気ガス浄化用ハニカムフィルタや、セル内に付与した触媒の付与量に差が設けられた触媒担持体は、排気ガスの浄化能に優れるものの、製造時に、ガス流入側とガス流出側とを区別しにくく、場合によっては、触媒等の付与量を誤ってしまうことがあった。

- さらに、多孔質セラミック部材を積み重ねる際に、多孔質セラミック部材の向きを誤ってしまうことがあり、誤った向きに多孔質セラミックが積み重ねられた排気ガス浄化用ハニカムフィルタでは、使用時に内燃機関に異常な背圧を与え、システムに重大な支障を与えてしまうことがあった。

- また、従来、分割構造でない一体型構造を有し、かつ、貫通孔の端部が封止されていない触媒コンパートにおいて、その外周表面に寸法や触媒の重量等に関する情報を付した触媒コンパートが開示されている(例えば、国際公開第02/40215号パンフレット、国際公開第02/40216号パンフレット、国際公開第02/40157号パンフレット、特開2002-210373号公報、特開2002-221032号公報、2002-266636号公報参照)が、このような触媒コンパートでは、端面に関する情報については何ら記載されていなかった。というのも、これらの触媒コンパートは、一体型構造を有するものであるため、多孔質セラミック部材を製造した後、これらを積み重ねる際に、多孔質セラミック部材の向きを誤るとの問題はそもそも生じることがなかったからである。また、貫通孔の端部が封止されていないため、ガス流入セルとガス流出セルとで触媒の種類を変える必要もなかった。ガス流入セルとガス流出セルとの区別がないからである。

- しかし、このような触媒コンパートにおいて、昇温性を改善した薄壁のフィルタが提案されている。また、隔壁の厚さを薄くすると、ガス流入時に風蝕がされやすくなるため、耐エロージョン性を改善すべく、端部の強度を向上させる技術が提案されている。

例えば、端部の隔壁を肉厚にすることにより開口端面の耐磨耗性を向上させる方法が提案されている(例えば、特開2000-51710号公報参照)。また、コージェライト粉末を端部に付着させる方法が提案されている(例えば、特開2

002-121085号公報参照)。また、開口の一端部における触媒の付与性を改善したり、耐エロージョン性を改善すべく隔壁に強化部を設けたりしたものも提案されている(例えば、特開2003-103181号公報参照)。また、耐エロージョン性を改善すべく端部の細孔径を調節したものも提案されている(例えば、特開2003-95768号公報参照)。さらには、開口の端部近傍等の隔壁の所定の部位にガラス相を形成することにより耐エロージョン性を向上させる方法も提案されている(例えば、特開2003-26488号公報参照)。

- 5 さらには、開口端部にスラリーを付着させる方法、開口端部を強化する方法や、開口端部における気孔分布を変更する方法等、触媒コンバータ等において、その端部に種々の特性を付与したものが提案されている。

また、ガスの流入側と、ガス流出側とで異なる触媒の担持方法を使用している場合があり、このような場合には、ガスの流入側とガス流出側とを区別する必要がある。

- 15 このように、近年、触媒コンバータにおいても、ガス流入側とガス流出側と明確に区別する必要が生じてきており、端部を取り違えた場合には、触媒コンバータが所定の機能を発揮することができなかつたり、場合によっては、触媒コンバータを取り付けた装置の故障の原因となることがあった。

発明の要約

- 20 本発明は、これらの問題を解決するためになされたもので、排気ガスが流入する側(以下、ガス流入側ともいう)と、排気ガスが流出する側(以下、ガス流出側ともいう)とを明確に区別することができるハニカム構造体を提供することを目的とするものである。

- 本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックからなる柱状のハニカム構造体であつて、
- 25

その外周表面及び/又は端面に、上記ハニカム構造体の端面に関する情報が表示されていることを特徴とする。

図面の簡単な説明

図 1 (a) は、第一の形態のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図であり、(b) は、(a) の A-A 線断面図である。

図 2 は、第二の形態のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図である。

図 3 (a) は、図 2 に示した第二の形態のハニカム構造体に用いる多孔質セラミック部材を模式的に示した斜視図であり、(b) は、(a) の B-B 線断面図である。

図 4 は、第二の形態のハニカム構造体を製造する様子を模式的に示した側面図である。

図 5 は、従来のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図である。

図 6 (a) は、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なる本発明のハニカム構造体の断面の一例を模式的に示した部分拡大断面図であり、(b) は、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なる本発明のハニカム構造体の断面の別の一例を模式的に示した部分拡大断面図であり、(c) は、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なる本発明のハニカム構造体の断面のさらに別の一例を模式的に示した部分拡大断面図である。

図 7 は、第一の形態のハニカム構造体の別の一例を模式的に示す斜視図である。

20 符号の説明

10、10' ハニカム構造体

11 貫通孔

12 封止材

13 壁部

25 14 シール材層

15 柱状体

16、26 端面に関する情報

17 ラベル

20 ハニカム構造体

- 23、24 シール材層
- 25 セラミックブロック
- 30 多孔質セラミック部材
- 31 貫通孔
- 5 32 封止材
- 33 隔壁
- 41 ペースト層

発明の詳細な開示

- 10 以下、本発明のハニカム構造体の実施形態について説明する。

- 本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックからなるものであればよい。従って、該ハニカム構造体は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された一の焼結体からなる柱状の多孔質セラミックであってもよいし、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状形状の多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されたものであつてよい。
- 15

- そこで、以下の説明においては、両者を区別して説明する場合には、前者を第一の形態のハニカム構造体、後者を第二の形態のハニカム構造体として説明する。また、両者を特に区別する必要がない場合には、単にハニカム構造体として説明する。
- 20

まず、第一のハニカム構造体について、図1を参照しながら説明する。

図1(a)は、第一の形態のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図であり、(b)は、(a)のA-A線断面図である。

- 第一の形態のハニカム構造体10は、図1に示すように、その外周表面に端面に関する情報16が表示されている。即ち、その外周表面には、ハニカム構造体10のガス流入側を示す「IN」の文字16a、及び、ガス流出側を示す「OUT」の文字16aが表示されている。
- 25

また、ハニカム構造体10は、多数の貫通孔11が壁部13を隔てて長手方向に並設された柱状体15の外周にシール材層14が形成された構造を有している。

シール材層 14 は、柱状体 15 の外周部を補強したり、形状を整えたり、ハニカム構造体 10 の断熱性を向上させたりする目的で設けられているものである。

さらに、図 1 に示したハニカム構造体 10 では、貫通孔 11 同士を隔てる壁部 13 が粒子捕集用フィルタとして機能するようになっている。

- 5 即ち、一の焼結体からなる柱状体 15 に形成された貫通孔 11 は、図 1 (b) に示したように、排気ガスの入口側又は出口側のいずれかが、封止材 12 により目封じされ、一の貫通孔 11 に流入した排気ガスは、必ず、貫通孔 11 を隔てる壁部 13 を通過した後、他の貫通孔 11 から排出されるようになっている。

- 10 従って、図 1 に示したハニカム構造体 10 は、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能することができる。なお、上記ハニカム構造体が、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能する場合、貫通孔の壁部の全部が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成されていてもよいし、貫通孔の壁部の一部のみが粒子捕集用フィルタとして機能するように構成されていてもよい。

- 15 また、第一の形態のハニカム構造体においては、必ずしも貫通孔の端部が目封じされていなくてもよく、目封じがされていない場合には、例えば、排気ガス浄化用触媒を担持させることが可能な触媒担持体として使用することができる。

このように、その外周表面に端面に関する情報 16 が表示されたハニカム構造体 10 は、内燃機関の排気通路を構成する配管に挿入する際に、ハニカム構造体 10 の向きを取り違えることがなくなるとの利点を有する。

- 20 また、ハニカム構造体の内部（貫通孔の内部）に濃度勾配を設けて触媒を付与する場合や、ガス流出側が開放された貫通孔にだけ触媒を付与する場合等に、触媒の付与量を誤ることがないとの利点を有する。

- 25 また、耐エロージョン性を付与する場合のように、フィルタの端面部に特殊な細工を用いた場合においても、その外周表面及び／又は端面に端面に関する情報を表示することにより、ガス流入側とガス流出側の区別を行うことができフィルタの向きを誤ることがないという利点を有する。

図 1 に示したハニカム構造体 10 では、ガス流入側であることを示す「IN」との文字と、ガス流出側であることを示す「OUT」とが表示されているが、いずれか一方のみが表示されていてもよい。

上記端面に関する情報の表示は、「IN」、「OUT」の文字に限定されず、その他の表示であってもよい。

また、ハニカム構造体の端面に関する情報は、必ずしも、文字により表示されている必要はなく、例えば、バーコード、インクによる描画、レーザーマーカによる描画等により表示されていてもよい。なお、上記端面に関する情報は、単に色彩を付したものであってもよい。

また、上記端面に関する情報は、ハニカム構造体の外周表面に表示されている場合、いずれかの端面よりに表示されていることが望ましい。いずれの端面に関する情報が記載されているかが、明確になるからである。

さらには、ラベルが貼付されることで表示されていてもよい。この場合、上記ラベルには、文字、バーコード、インクによる描画や、バーコードによる描画により端面に関する情報が表示されていればよい。

また、上記端面に関する情報は、必ずしもハニカム構造体の外周表面に表示されている必要はなく、ハニカム構造体の端面に表示されていてもよい。

図7は、第一の形態のハニカム構造体の別の一例を模式的に示す斜視図である。図7に示すように、第一の形態のハニカム構造体10'には、その端面に端面に関する情報がバーコードで記載されたラベル17が貼付されていてもよい。なお、ハニカム構造体10'の構成は、端面にラベルが貼付されており、その外周表面に端面に関する情報が表示されていない以外は、図1に示したハニカム構造体10の構成と同一である。

ハニカム構造体の端面に、端面に関する情報を表示することにより、排ガス浄化装置への設置後（金属ケースに設置後）に正しく組み立てられたかどうかをチェックすることが可能となる。

また、ハニカム構造体の端面にラベルを貼付することで、排ガス浄化装置への設置後（金属ケースに設置後）にはがすことが可能になる。

なお、ハニカム構造体の端面に表示する場合には、図7に示したように、ラベルを貼付してもよいし、直接表示してもよい。

また、上記端面に関する情報は、外周表面及び端面の両者に表示されていてもよい。

さらに、ハニカム構造体の外周表面及び／又は端面には、端面に関する情報に加えて、その他の情報、例えば、製品の製造年月日や、ロット番号、外周部の寸法精度に関する情報等が記載されていてもよい。また、触媒付与量を設定する際に必要となる重量に関する情報や、外周部の寸法に関する情報等が記載されてい

5 てもよい。

また、第一の形態のハニカム構造体に形成された貫通孔の開口径は、全ての貫通孔で同一であってもよいし、異なってもよいが、ガス流入セルの開口径がガス流出セルの開口径よりも大きいことが望ましい。即ち、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なる

10 ように第一の形態のハニカム構造体を構成することが望ましい。ガス流入セルに大量のアッシュを溜めることができ、効率よくパーティキュレートを燃焼させることができるため、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとしての機能が発揮されやすくなるからである。

一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なる形態としては特に限定されず、例えば、図6(a)～(c)に示したもの等を挙げることができる。

15

図6(a)は、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なる本発明のハニカム構造体のガス流入側の端面の一例を模式的に示した部分拡大図であり、図6(a)では、ガス流入セルとして、ガス流出側の端部が封止材により封止された開口径の大きな十字形の貫通孔51が設けられ、ガス流出セルとして、ガス流入側の端部が封止材52により封止された開口径の小さな四角形の貫通孔が設けられており、各セルは、壁部(又は隔壁)53により隔てられている。

20

図6(b)は、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なる本発明のハニカム構造体のガス流入側の端面の別の一例を模式的に示した部分拡大断面図であり、図6(b)では、ガス流入セルとして、ガス流出側の端部が封止材により封止された開口径の大きな略正八角形の貫通孔61が設けられ、ガス流出セルとして、ガス流入側の端部が封止材62により封止された開口径の小さな四角形の貫通孔が設けられており、各セ

25

ルは、壁部（又は隔壁）63により隔てられている。

- 図6(c)は、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なる本発明のハニカム構造体のガス流入側の端面のさらに別の一例を模式的に示した部分拡大断面図であり、図6(c)では、
- 5 ガス流入セルとして、ガス流出側の端部が封止材により封止された開口径の大きな略正六角形の貫通孔71が設けられ、ガス流出セルとして、ガス流入側の端部が封止材72により封止された開口径の小さな四角形の貫通孔が設けられており、各セルは、壁部（又は隔壁）73により隔てられている。

- また、第一の形態のハニカム構造体においては、各端面における貫通孔の開口
- 10 率は、同一であってもよいし、異なってもよいが、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで、各端面における開口率が異なるように第一の形態のハニカム構造体を構成した場合には、ガス流入側の開口率を大きくすることが望ましい。ガス流入セルに大量のアッシュを溜めることができ、圧力損失の上昇を抑えることができるため、排気ガス浄化用ハニ
- 15 カムフィルタとしての機能が発揮されやすくなるからである。なお、各端面における開口率が異なる場合における具体的な貫通孔の形状としては、例えば、上述した図6(a)～(o)に示したような形状等が挙げられる。

- また、第一の形態のハニカム構造体の形状は、図1に示したような円柱状に限
- 20 あつてもよい。

次に、第一の形態のハニカム構造体の材料等について説明する。

- 上記多孔質セラミックからなる柱状体の材料としては特に限定されず、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化ケイ素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン
- 25 等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージュライト、ムライト等の酸化物セラミック等を挙げることができるが、通常、コージュライト等の酸化物セラミックが使用される。安価に製造するとともに、比較的熱膨張係数が小さく、使用中に酸化されることがないからである。なお、上述したセラミックに金属ケイ素を配合したケイ素含有セラミック、ケイ素やケイ酸塩化合物

で結合されたセラミックも用いることができ、例えば、炭化ケイ素に金属ケイ素を配合したものが好適に使用される。

- また、第一の形態のハニカム構造体を排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして使用する場合、上記多孔質セラミックの平均気孔径は5～100 μ mであることが望ましい。平均気孔径が5 μ m未満であると、パティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがある。一方、平均気孔径が100 μ mを超えると、パティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能することができないことがある。

- なお、上記多孔質セラミック部材の気孔径は、例えば、水銀圧入法、走査型電子顕微鏡（SEM）による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

- また、第一の形態のハニカム構造体を排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして使用する場合、上記多孔質セラミックの気孔率は特に限定されないが、40～80%であることが望ましい。気孔率が40%未満であるとすぐに目詰まりを起こすことがある。一方、気孔率が80%を超えると、柱状体の強度が低下して容易に破壊されることがある。

なお、上記気孔率は、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡（SEM）による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

- このような柱状体を製造する際に使用するセラミックの粒径としては特に限定されないが、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、0.3～50 μ m程度の平均粒径を有する粉末100重量部と、0.1～1.0 μ m程度の平均粒径を有する粉末5～65重量部とを組み合わせたものが望ましい。上記粒径のセラミック粉末を上記配合で混合することで、多孔質セラミックからなる柱状体を製造することができるからである。

- 第一の形態のハニカム構造体が、図1に示したように、貫通孔の端部に封止材が封止されている場合、該封止材の材料としては特に限定されず、例えば、上記柱状体の材料と同様のもの等を挙げることができる。

第一の形態のハニカム構造体では、図1に示したように、その外周にシール材層が形成されていることが望ましく、この場合、該シール材層を構成する材料としては特に限定されず、例えば、無機バインダーと有機バインダーと、無機繊維

及び／又は無機粒子とからなるもの等を挙げることができる。

上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルが望ましい。

- 5 また、上記無機バインダーの含有量の下限は、固形分で、1重量%が望ましく、5重量%がより望ましい。一方、上記無機バインダーの含有量の上限は、固形分で、30重量%が望ましく、15重量%がより望ましく、9重量%がさらに望ましい。上記無機バインダーの含有量が1重量%未満では、接着強度の低下を招くことがあり、一方、30重量%を超えると、熱伝導率の低下を招くことがある。
- 10 上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダーのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。
- 15 上記有機バインダーの含有量の下限は、固形分で、0.1重量%が望ましく、0.2重量%がより望ましく、0.4重量%がさらに望ましい。一方、上記有機バインダーの含有量の上限は、固形分で、5.0重量%が望ましく、1.0重量%がより望ましく、0.6重量%がさらに望ましい。上記有機バインダーの含有量が0.1重量%未満では、シール材層のマイグレーションを抑制するのが難しくなることがあり、一方、5.0重量%を超えると、シール材層の厚さによって
- 20 は、製造するハニカム構造体に対する有機成分の割合が多くなりすぎ、ハニカムフィルタの製造時に後工程として加熱処理を施す必要が生じる場合がある。

- 上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、シリカーアルミナファイバーが望ましい。
- 25 ミナファイバーが望ましい。

上記無機繊維の含有量の下限は、固形分で、10重量%が望ましく、20重量%がより望ましい。一方、上記無機繊維の含有量の上限は、固形分で、70重量%が望ましく、40重量%がより望ましく、30重量%がさらに望ましい。上記無機繊維の含有量が10重量%未満では、弾性が低下することがあり、一方、7

0重量%を超えると、熱伝導性の低下を招くとともに、弾性体としての効果が低下することがある。

- 上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウィスカー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

- 上記無機粒子の含有量の下限は、固形分で3重量%が望ましく、10重量%がより望ましく、20重量%がさらに望ましい。一方、上記無機粒子の含有量の上限は、固形分で80重量%が望ましく、60重量%がより望ましく、40重量%がさらに望ましい。上記無機粒子の含有量が3重量%未満では、熱伝導率の低下を招くことがあり、一方、80重量%を超えると、シール材層が高温にさらされた場合に、接着強度の低下を招くことがある。

- また、上記無機繊維のショット含有量の下限は、1重量%が望ましく、上限は、10重量%が望ましく、5重量%がより望ましく、3重量%がさらに望ましい。
- また、その繊維長の下限は、1mmが望ましく、上限は、100mmが望ましく、50mmがより望ましく、20mmがさらに望ましい。

- ショット含有量を1重量%未満とするのは製造上困難であり、ショット含有量が10重量%を超えると、柱状体の外周を傷つけてしまうことがある。また、繊維長が1mm未満では、弾性を有するハニカム構造体を形成することが難しく、100mmを超えると、毛玉のような形態をとりやすくなるため、無機粒子の分散が悪くなるとともに、シール材層の厚みを薄くできない。

- 上記無機粒子の粒径の下限は、0.01 μ mが望ましく、0.1 μ mがより望ましい。一方、上記無機粒子の粒径の上限は、100 μ mが望ましく、15 μ mがより望ましく、10 μ mがさらに望ましい。無機粒子の粒径が0.01 μ m未満では、コストが高くなることがあり、一方、無機粒子の粒径が100 μ mを超えると、接着力及び熱伝導性の低下を招くことがある。

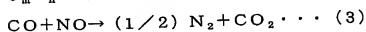
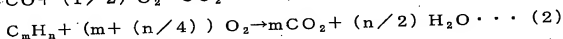
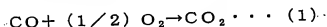
また、第一の形態のハニカム構造体は、触媒担持体として使用することができ、この場合、上記ハニカム構造体に排気ガスを浄化するための触媒（排気ガス浄化用触媒）を担持することとなる。

上記ハニカム構造体を触媒担持体として使用することにより、排気ガス中のH C、CO、NO_x等の有害成分や、ハニカム構造体に僅かに含まれている有機成分から生じるHC等を確実に浄化することができることとなる。

- 5 上記排気ガス浄化用触媒としては特に限定されず、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を挙げることができる。これらの貴金属は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

- 但し、上記貴金属からなる排気ガス浄化用触媒は、所謂、三元触媒であるが、上記排気ガス浄化用触媒としては、上記貴金属に限定されることはなく、排気ガス中のCO、HC及びNO_x等の有害成分を浄化することができる触媒であれば、
10 任意のものを挙げることができる。例えば、排気ガス中のNO_xを浄化するためにアルカリ金属、アルカリ土類金属等を担持させることができる。また、助触媒として、希土類酸化物等を加えることもできる。

- このように、第一の形態のハニカム構造体に排気ガス浄化用触媒が担持されていると、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスに含有されているCO、
15 HC及びNO_x等の有害成分と、上記排気ガス浄化用触媒とが接触することで、主に下記反応式(1)～(3)に示したような反応が促進される。



- 20 上記反応式(1)、(2)より、排気ガスに含有されているCOとHCとは、CO₂とH₂Oとに酸化され、また、上記反応式(3)より、排気ガスに含有されているNO_xは、COによりN₂及びCO₂に還元されるのである。

- 即ち、上記排気ガス浄化用触媒が担持されたハニカム構造体では、排気ガスに含有されるCO、HC及びNO_x等の有害成分が、CO₂、H₂O及びN₂等に浄
25 化され、外部へ排出されることとなる。

また、第一の形態のハニカム構造体に排気ガス浄化用触媒が担持されている場合、この触媒は、貫通孔内に均一に担持されていてもよいが、貫通孔内の一部の領域にのみ担持されていてもよいし、ガス流入側及びガス流出側のいずれか一方から他方に向けて、濃度勾配を有するように担持されていてもよい。

また、第一の形態のハニカム構造体は、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するように、貫通孔の端部が目封じされるとともに、排気ガス浄化用触媒が担持されていてもよい。

- 5 この場合、排気ガス浄化用触媒は、ガス流入セル及びガス流出セルの両方に担持されていてもよいし、いずれか一方にのみ担持されていてもよいが、ガス流出セルにのみ担持されていることが望ましい。排気ガス浄化用ハニカムフィルタとしての機能と、排気ガス浄化用触媒により排気ガスを浄化する機能とを効率よく発揮することができるからである。

- 10 また、第一の形態のハニカム構造体において、触媒が担持されている場合、触媒の反応性を向上させるために、ハニカム構造体について、薄壁（0.01～0.2mm）で、高密度（400～1500セル/平方インチ（62～233セル/cm²））として、比表面積を大きくさせてもよい。また、これにより、排気ガスによって昇温性能を向上させることも可能になる。

- 15 一方、上述したように触媒の反応性を向上させた場合、特に隔壁の厚さを薄くした場合には、排気ガスによって、ハニカム構造体が腐食（風蝕）されるおそれがある。そのため、排気ガス流入側の端部（好ましい端部からの厚さは、端部から1～10mmに渡る部分）の腐食防止（耐エロージョン性向上）を図るべく、下記の方法により、端部の強度を向上させることが望ましい。

- 20 具体的には、例えば、端部の隔壁を基材よりも、1.1～2.5倍程度肉厚にする方法、ガラス層を設けたり、ガラス成分の比率を高くしたりする方法（基材に比べてガラスが溶融することによって防止できる）、気孔容積や気孔径を小さくさせて緻密化（具体的には、例えば、端部の気孔率を端部以外の基材の気孔率より3%以下低い気孔率とする。また、好ましくは端部の気孔率を30%以下とする。）する方法、磷酸塩、重リン酸アルミニウム、シリカとアルカリ金属の
25 複合酸化物、シリカゾル、ジルコニアゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、コージェライト粉末、コージェライトセルペン、タルク、アルミナ等を付与して焼成し強化部を形成する方法、触媒層を厚く（基材の1.5倍以内の厚みを付与する）する方法等が挙げられる。

次に、第一の形態の多孔質セラミックからなる柱状のハニカム構造体を製造す

る方法（以下、第一の製造方法ともいう）について説明する。

まず、上述したようなセラミック粉末に、バインダー及び分散媒液を加えて原料ペーストを調製する。

- 上記バインダーとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記バインダーの配合量は、通常、セラミック粉末100重量部に対して、1～10重量部程度が望ましい。

- 上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒；メタノール等のアルコール、水等を挙げることができる。

上記分散媒液は、原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように、適量配合する。

- これらセラミック粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合された後、ニーダー等で十分に混練し、押出成形法等により、図1に示した柱状体15と略同形状の柱状のセラミック成形体を作製する。

また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。

上記成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹸、ポリアルコール等を挙げることができる。

次に、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させる。

- その後、必要に応じて、所定の貫通孔に封止材を充填する封口処理を施し、再度、マイクロ波乾燥機等で乾燥処理を施す。上記封止材としては特に限定されず、例えば、上記原料ペーストと同様のものを挙げることができる。

本工程で封口処理を施した場合には、後工程を経ることにより排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造することができる。

- 次に、上記セラミック成形体に所定の条件で脱脂、焼成を行うことにより、多孔質セラミックからなる柱状体15を製造する。

その後、このようにして製造した柱状体15の外周にシール材層14の層を形成する。

具体的には、このシール材層形成工程においては、まず、柱状体15をその長

手方向で軸支して回転させる。続いて、回転している柱状体15の外周にシール材ペーストを付着させ、シール材ペースト層を形成する。

ここで、柱状体15の回転速度は特に限定されないが、 $2 \sim 10 \text{ min}^{-1}$ であることが望ましい。

- 5 上記シール材ペーストとしては、特に限定されず、例えば、上述したような無機バインダー、有機バインダー、無機繊維及び無機粒子を含むもの等を使用することができる。

また、上記シール材ペースト中には、少量の水分や溶剤等を含んでいてもよいが、このような水分や溶剤等は、通常、シール材ペーストを塗布した後の加熱等

- 10 により殆ど飛散する。

このシール材ペースト中には、シール材ペーストを柔軟にし、流動性を付与して塗布しやすくするため、上記した無機繊維、無機バインダー、有機バインダー及び無機粒子のほかに、およそ総重量の35～65重量%程度の水分や他のアセトン、アルコール等の溶剤等が含まれていてもよく、このシール材ペーストの粘

- 15 度は、 $1.5 \sim 2.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (1万～2万cps (cP)) が望ましい。

そして、このようにして形成したシール材ペースト層を 120°C 程度の温度で乾燥させることにより、水分を蒸発させてシール材層14とし、図1に示したような、柱状体15の外周にシール材層14が形成されたハニカム構造体10とすることができる。

- 20 次に、製造したハニカム構造体の外周表面及び／又は端面に、該ハニカム構造体の端面に関する情報を表示する。

上記端面に関する情報を表示する方法としては、インクの塗布、レーザービームの照射、サンドブラスト処理、エッチング処理等を挙げることができる。

- 25 上記インクの塗布による場合には、高温の排気ガスの使用により消えることがないように、酸化鉄、酸化銅、 $\text{CoO} \cdot \text{nAl}_2\text{O}_3$ 若しくは $\text{CO}_3(\text{PO}_4)_2$ 等のコバルト化合物、 TiO_2 、 SiO_2 等の無機酸化物を含有する顔料を使用することが望ましい。

また、それぞれの方法は、ハニカム構造体の材質、形状等を考慮して適宜選択して使用すればよい。

このような工程を経ることにより第一の形態のハニカム構造体を製造することができる。

次に、第二の形態のハニカム構造体について、図 2、3 を参照しながら説明する。

5 図 2 は、第二の形態のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図である。

図 3 (a) は、図 2 に示した第二の形態のハニカム構造体に用いる多孔質セラミック部材を模式的に示した斜視図であり、(b) は、(a) の B-B 線断面図である。

10 図 2 に示すように、第二の形態のハニカム構造体 20 は、第一の形態のハニカム構造体 10 と同様、その外周表面に端面に関する情報 26 が表示されている。即ち、その外周表面には、ハニカム構造体 10 のガス流入側を示す「IN」の文字 16a、及び、ガス流出側を示す「OUT」の文字 16a が表示されている。

また、ハニカム構造体 20 は、多孔質セラミック部材 30 がシール材層 23 を介して複数個結束されてセラミックブロック 25 を構成し、このセラミックブ
15 ック 25 の周囲にシール材層 24 が形成されている。また、この多孔質セラミック部材 30 は、図 3 を参照しながら説明したように、長手方向に多数の貫通孔 31 が並設され、貫通孔 31 同士を隔てる隔壁 33 が粒子捕集用フィルタとして機能するようになっている。

また、シール材層 24 は、ハニカム構造体 20 を内燃機関の排気通路に設置し
20 た際、セラミックブロック 25 の外周部から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で設けられているものである。

従って、図 2、3 に示したハニカム構造体 20 は、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能することができる。

25 なお、第二の形態のハニカム構造体もまた、第二の形態のハニカム構造体と同様、必ずしも貫通孔の端部が目封じされていなくてもよく、目封じされていない場合には、例えば、排気ガス浄化用触媒を担持させることが可能な触媒担持体として使用することができる。

このように、その外周表面に端面に関する情報 26 が表示されたハニカム構造体 20 は、第一の形態のハニカム構造体と同様、内燃機関の排気通路を構成する

配管に挿入する際に、ハニカム構造体 20 の向きを取り違えることがなくなるとの利点を有する。

- また、ハニカム構造体の内部（貫通孔の内部）に濃度勾配を設けて触媒を付与する場合や、ガス流出側が開口した貫通孔だけに触媒を付与する場合等に、触媒の付与量を誤ることがないとの利点を有する。

図 2、3 に示したハニカム構造体では、ガス流入側であることを示す「IN」との文字と、ガス流出側であることを示す「OUT」とが表示されているが、いずれか一方のみが表示されていてもよい。

- 上記端面に関する情報の表示は、「IN」、「OUT」の文字に限定されず、その他の表示であってもよい。

- また、ハニカム構造体の端面に関する情報は、必ずしも、文字により表示されている必要はなく、第一の形態のハニカム構造体と同様、例えば、バーコード、インクによる描画、レーザーマーカによる描画、ラベル等により表示されていてもよい。また、上記端面に関する情報は、単に色彩を付したものであってもよい。

- 上記インクの塗布による場合には、高温の排気ガスの使用により消えることがないように、酸化鉄、酸化銅、 $\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 若しくは $\text{CO}_3(\text{PO}_4)_2$ 等のコバルト化合物、 TiO_2 、 SiO_2 等の無機酸化物を含有する顔料を使用することが望ましい。

- また、上記端面に関する情報は、ハニカム構造体の外周表面に表示されている場合、いずれかの端面よりに表示されていることが望ましい。いずれの端面に関する情報が記載されているかが、明確になるからである。

また、上記端面に関する情報は、必ずしもハニカム構造体の外周表面に表示されている必要はなく、ハニカム構造体の端面に表示されていてもよい。また、外周表面及び端面の両方に記載されていてもよい。

- ハニカム構造体の端面に、端面に関する情報を表示することにより、排ガス浄化装置への設置後（金属ケースに設置後）に正しく組み立てられたかどうかをチェックをすることが可能となる。

さらに、ハニカム構造体の外周表面及び／又は端面には、端面に関する情報に加えて、その他の情報、例えば、製品の製造年月日や、ロット番号、外周部の寸

法精度に関する情報等が記載されていてもよい。また、触媒付与量を設定する際に必要となる重量に関する情報、外周部の寸法に関する情報等が記載されていてもよい。

- また、第二の形態のハニカム構造体に形成された貫通孔の開口径や開口率は、
- 5 第一の形態のハニカム構造体に形成された貫通孔の開口径や開口率と同様、全ての貫通孔で同一であってもよいし、異なってもよいが、ガス流入セルの開口径又は開口率がガス流出セルの開口径又は開口率よりも大きいことが望ましい。

- 即ち、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径が異なるように第一の形態のハニカム構造体を構成することが
- 10 が望ましい。ガス流入セルに大量のアッシュを溜めることができ、効率よくパティキュレートを燃焼させることができるため、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとしての機能が発揮されやすくなるからである。

- また、同様の理由で、一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで、各端面における開口率が異なるように第一の形態
- 15 のハニカム構造体を構成することもできる。

一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径や開口率が異なる形態としては第一の形態のハニカム構造体と同様に特に限定されず、例えば、図6(a)～(c)に示したものを等々挙げることができる。

- さらに、第二の形態のハニカム構造体では、その一方の端面に平坦化処理が施されていることが望ましく、この場合、平坦化処理が施された端面の平面度は、
- 20 2 mm以下であることが望ましい。一方の端面の平面度が2 mm以内であれば、該ハニカム構造体を配管内に挿入する場合等に不都合が発生しにくいからである。

- また、一方の端面に平坦化処理を施した場合には、その旨を端面に関する情報
- 25 としてハニカム構造体の外周表面及び／又は端面に表示しておくことが望ましい。

なお、第二の形態のハニカム構造体においては、両方の端面に平坦化処理が施されていてもよいが、既に説明したように、経済的に不利である。

本明細書において、ハニカム構造体の端面の平面度が2 mm以下であるとは、ハニカム構造体の端面の平均的な位置から最も飛び出した部分の距離と、最も窪

んだ部分の距離とが2 mm以下であることを意味する。上記ハニカム構造体の端面の平面度は、例えば、ハニカム構造体の端面方向の高さを4ヶ所以上測定し、その測定値の平均を算出し、測定値の平均と測定値の最大値との差を求めることにより決定することができる。

- 5 また、上記平坦化処理の方法については、後述する。

また、第二の形態のハニカム構造体では、一方の端面に平坦化処理が施されている代わりに、一方の端面において多孔質セラミック部材の凹凸がなくなるように、該多孔質セラミック部材が複数個結束されていてもよい。この理由については後述する。

- 10 また、第二の形態のハニカム構造体の形状は、図2に示した円柱状に限定されるわけではなく、楕円柱状のような断面が偏平形状である柱状、角柱状であってもよい。

次に、第二の形態のハニカム構造体の材料等について説明する。

- 15 上記多孔質セラミック部材の材料としては特に限定されず、例えば、上述した第一の形態のハニカム構造体において説明した柱状体の材料と同様の窒化物セラミック、炭化物セラミック及び酸化物セラミック等を挙げることができるが、これらのなかでは、耐熱性が大きく、機械的特性に優れ、かつ、熱伝導率も大きい炭化ケイ素が望ましい。なお、上述したセラミックに金属ケイ素を配合したケイ素含有セラミック、ケイ素やケイ酸塩化合物で結合されたセラミックも用いるこ
20 とができ、例えば、炭化ケイ素に金属ケイ素を配合したものが好適に使用される。

- また、上記多孔質セラミック部材の平均気孔径及び気孔率は特に限定されず、上述した第一の形態のハニカム構造体の平均気孔径及び気孔率と同様であることが望ましく、このような多孔質セラミック部材を製造する際に使用するセラミックの粒径も特に限定されず、上述した第一の形態のハニカム構造体と同様である
25 ことが望ましい。

また、第二の形態のハニカム構造体は、触媒担持体として使用することができ、この場合、上記ハニカム構造体に、排気ガス浄化用触媒を担持することとなる。上記排気ガス浄化用触媒としては、第一の形態のハニカム構造体を触媒担持体として使用する際に用いる排気ガス浄化用触媒と同様のもの等を挙げることができ

る。

- さらに、第二の形態のハニカム構造体に、第一の形態のハニカム構造体と同様、排気ガス浄化用触媒は、貫通孔内に均一に担持されていてもよいが、貫通孔内の一部の領域にのみ担持されていてもよいし、ガス流入側及びガス流出側のいずれ
- 5 か一方から他方に向けて、濃度勾配を有するように担持されていてもよい。

また、第二の形態のハニカム構造体は、第一の形態のハニカム構造体と同様、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するように、貫通孔の端部が目封じされるとともに、排気ガス浄化用触媒が担持されていてもよい。

- この場合、排気ガス浄化用触媒は、ガス流入セル及びガス流出セルの両方に担
- 10 持されていてもよいし、いずれか一方にのみ担持されていてもよいが、ガス流出セルにのみ担持されていることが望ましい。排気ガス浄化用ハニカムフィルタとしての機能と、排気ガスを浄化する機能とを効率よく発揮することができるからである。

- また、第二の形態のハニカム構造体において、触媒が担持されている場合、触
- 15 媒の反応性を向上させるために、ハニカム構造体について、薄壁（ $0.01 \sim 0.2 \text{ mm}$ ）で、高密度（ $400 \sim 1500 \text{ セル/平方インチ}$ （ $62 \sim 233 \text{ セル/cm}^2$ ））として、比表面積を大きくさせてもよい。また、これにより、排気ガスによって昇温性能を向上させることも可能になる。

- 一方、上述したように触媒の反応性を向上させた場合、特に隔壁の厚さを薄く
- 20 した場合には、排気ガスによって、ハニカム構造体が腐食（風蝕）されるおそれがある。そのため、排気ガス流入側の端部（好ましい端部からの厚さは、端部から $1 \sim 10 \text{ mm}$ に渡る部分）の腐食防止（耐エロージョン性向上）を図るべく、下記の方法により、端部の強度を向上させることが望ましい。

- 具体的には、例えば、端部の隔壁を基材よりも、 $1.1 \sim 2.5$ 倍程度肉厚
- 25 にする方法、ガラス層を設けたり、ガラス成分の比率を高くしたりする方法（基材に比べてガラスが熔融することによって防止できる）、気孔容積や気孔径を小さくさせて緻密化（具体的には、例えば、端部の気孔率を端部以外の基材の気孔率より 3% 以下低い気孔率とする。また、好ましくは端部の気孔率を 30% 以下とする。）する方法、磷酸塩、重リン酸アルミニウム、シリカとアルカリ金属の

複合酸化物、シリカゾル、ジルコニアゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、コー
ジェライト粉末、コージェライトセルペン、タルク、アルミナ等を付与して焼成
し強化部を形成する方法、触媒層を厚く（基材の1.5倍以内の厚みを付与する
）する方法等が挙げられる。

- 5 第二の形態のハニカム構造体では、図2、3に示したように、その外周にシー
ル材層が形成されていることが望ましく、この場合、該シーラ材層を構成する材
料としては、第一の形態のハニカム構造体に形成するシーラ材層の材料と同様の
もの等を挙げることができる。

- 次に、多孔質セラミックがシーラ材層を介して複数個結束された第二の形態の
10 ハニカム構造体を製造する方法（以下、第二の製造方法ともいう）について、図
2～4を参照しながら説明する。

具体的には、まず、セラミックブロック25となるセラミック積層体を作製す
る。

- 上記セラミック積層体は、多数の貫通孔31が隔壁33を隔てて長手方向に並
15 設された角柱形状の多孔質セラミック部材30が、シーラ材層23を介して複数
個結束された柱状構造である。

多孔質セラミック部材30を製造するには、まず、上述したようなセラミック
粉末にバインダー及び分散媒液を加えて混合組成物を調製する。

- 上記混合組成物を調製する方法としては特に限定されず、例えば、上記第一の
20 製造方法で説明した原料ペーストを調製する方法と同様の方法を挙げることがで
きる。

次に、上記混合組成物を、アトライター等で混合し、ニーダー等で充分に混練
した後、押出成形法等により、図3に示した多孔質セラミック部材30と略同形
状の柱状の生成形体を作製する。

- 25 上記生成形体を、マイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させた後、所定の貫通孔に
封止材を充填する封口処理を施し、再度、マイクロ波乾燥機等で乾燥処理を施す。

上記封止材としては特に限定されず、例えば、上記混合組成物と同様のものを
挙げることができる。

次に、上記封口処理を経た生成形体を、酸素含有雰囲気下、400～650℃

程度に加熱することで脱脂し、バインダー等を揮散させるとともに、分解、消失させ、略セラミック粉末のみを残置させる。

- そして、上記脱脂処理を施した後、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、
1400～2200℃程度に加熱することで焼成し、セラミック粉末を焼結させ
5 て多孔質セラミック部材30を製造する。

- 次に、図4に示したように、上記セラミック積層体を作製するには、まず、多孔質セラミック部材30が斜めに傾斜した状態で積み上げることができるように、断面V字形状に構成された台40の上に、多孔質セラミック部材30を傾斜した
10 状態で載置した後、上側を向いた2つの側面30a、30bに、シール材層23となるシール材ペーストを均一な厚さで塗布してペースト層41を形成し、このペースト層の上に、順次他の多孔質セラミック部材30を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの柱状のセラミック積層体を作製する。

- また、この工程では、多孔質セラミック部材30の際には、多孔質セラミック部材の一方の端面のみが揃うように、積み重ねてもよい。この場合、以下のよう
15 な利点を得ることができる。

- 即ち、上述した方法で作製した複数の多孔質セラミック部材30のそれぞれは、乾燥、焼成時の収縮誤差や、反りの発生等起因して、若干、その形状にバラツキがある。そのため、多孔質セラミック部材30が積み重ねられたセラミック積層体では、通常、その両端面に多孔質セラミック部材の凹凸が形成されることとなり、この場合、既に説明したように、ハニカム構造体を配管に挿入する場合等に
20 不都合が生じやすくなる。

- しかしながら、多孔質セラミック積層体の一方の端面のみが揃うように、多孔質セラミック部材を積み重ねた場合には、製造したハニカム構造体において、他方の端面には凹凸が存在するものの、一方の端面は揃っていることとなる。
25 そのため、ハニカム構造体を上述した配管に挿入する際に、揃っている側の端面から挿入することにより、上述したような不都合を回避することができる。

従って、第二の形態のハニカム構造体においては、製造時にその一方の面が揃うように多孔質セラミック部材を積み重ね、端面に関する情報としていずれの端面が揃っているかを表示しておくことにより、配管に挿入する際に生じる不都合

を解消することができるという利点を得ることができる。

- 次に、このセラミック積層体を50～100℃、1時間程度の条件で加熱して上記ペースト層を乾燥、固化させてシール材層23とし、その後、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図2に示したような形状に切削する
- 5 ことで、セラミックブロック25を作製する。

なお、シール材層23となるシール材ペーストを構成する材料としては特に限定されず、例えば、第一の製造方法で説明したシール材ペーストと同様の材料を挙げることができる。

- また、乾燥させたセラミック積層体の外周部を切削する前に、必要に応じて、
- 10 上記セラミック積層体を、その長手方向に垂直に切断してもよい。

このような処理を経ることにより、製造するハニカム構造体の長手方向の長さが所定の長さになるとともに、上記ハニカム構造体の端面に平坦化処理が施されたこととなり、特に上記端面の平面度を2mm以下とすることができる。

- なお、上記セラミック積層体の長手方向とは、セラミック積層体を構成する多
- 15 孔質セラミック部材の貫通孔に平行な方向をいい、また、例えば、セラミック積層体を作製する工程で、多数の多孔質セラミック部材を積層、接着することで、多孔質セラミック部材の端面が、形成する面の長さの方が、その側面の長さよりも長い場合であっても、多孔質セラミック部材の側面に平行な方向のことをセラミック積層体の長手方向という。

- 20 上記セラミック積層体をその長手方向に垂直に切断する方法としては特に限定されず、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、セラミック積層体の端面近傍であって、全ての多孔質セラミック部材が重なっている部分をセラミック積層体の長手方向に垂直に切断する方法を挙げるることができる。

- このような工程を経ることにより、作製するセラミックブロックの端面を平坦
- 25 にすることができ、特に、上述した方法によれば、セラミックブロックの端面の平面度を2mm以下にすることができる。

なお、この平坦化処理は、上述した理由で、セラミックブロックの一方の端面にのみ施せばよい。

次に、このようにして作製したセラミックブロック25の周囲にシール材層2

4の層を形成する。これにより、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されたハニカム構造体とすることができる。

なお、このシール材層を形成する方法としては特に限定されず、例えば、上記第一のハニカム構造体の製造方法において説明した方法と同様の方法を挙げるこ

5 とができる。

次に、製造したハニカム構造体の外周表面及び／又は端面に、該ハニカム構造体の端面に関する情報を表示する。上記端面に関する情報を表示する方法としては、第一のハニカム構造体の製造方法で説明した方法と同様の方法を用いることができる。

10 また、ここでは、端面に関する情報に加えて、上述したロット番号等のハニカム構造体に関する情報を外周表面及び／又は端面に表示してもよい。

このような工程を経ることにより第二の形態のハニカム構造体を製造することができる。

また、上記第一又は第二の製造方法を用いて本発明のハニカム構造体には、製造後、排気ガス浄化用触媒を担持させてもよい。すなわち、本発明のハニカム構造体を触媒担持体として使用する場合、排気ガス浄化用触媒を担持させることにより、本発明のハニカム構造体に排気ガス中のHC、CO、NO_x等の有害成分や本発明のハニカム構造体に僅かに含まれている有機成分から生じるガスを浄化する機能を付与することができる。

20 また、本発明のハニカム構造体は、その外周表面及び／又は端面に端面に関する情報が表示されているため、排気ガス浄化用触媒をガス流出セルにのみ担持させる際や、貫通孔内に濃度勾配をつけて担持させる際に、排気ガス浄化用触媒の付与量を間違えることがない。

また、上述したように、貫通孔の一方を封口するとともに、貫通孔内に排気ガス浄化用触媒を付与した場合には、本発明のハニカム構造体は、排気ガス中のパーティキュレートを捕集する粒子捕集用フィルタとして機能するとともに、排気ガス中のHC、CO、NO_x等の有害成分や本発明のハニカム構造体に僅かに含まれている有機成分から生じるガスを浄化する機能を有することとなる。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

(実施例 1)

- 5 (1) 平均粒径 $10\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末 60 重量%と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の β 型炭化珪素粉末 40 重量%とを湿式混合し、得られた混合物 100 重量部に対して、有機バインダー（メチルセルロース）を 5 重量部、水を 10 重量部加えて混練して混練物を得た。次に、上記混練物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押出成形を行い、生成形体を作製した。

- 10 次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させ、その後、 400°C で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 2200°C 、3 時間で焼成を行うことにより、図 3 に示したような形状で、その大きさが $34\text{mm} \times 34\text{mm} \times 300\text{mm}$ で、貫通孔の数が $31\text{個}/\text{cm}^2$ 、隔壁の厚さが 0.3mm の
- 15 炭化珪素焼結体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

- (2) 繊維長 0.2mm のアルミナファイバー 31 重量%、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の炭化珪素粒子 22 重量%、シリカゾル 16 重量%、カルボキシメチルセルロース 1 重量%、及び、水 30 重量%を含む耐熱性のシール材ペーストを用いて上記多孔質セラミック部材を、図 4 を用いて説明した方法により多数結束させ、セ
- 20 ラミック積層体とした。

- (3) さらに、得られたセラミック積層体の一端を、セラミック積層体の長手方向に垂直にダイヤモンドカッターで切断し、その切断した端面の平坦度を 0.5mm とした。なお、端面の平坦度は、端面方向の高さを円形状の外周に沿って 8ヶ所測定し、その測定値の平均を算出し、測定値の平均と測定値の最大値との
- 25 差を求めることにより決定した。また、平坦化処理を施さなかった側の端面の平坦度は、 2.5mm であった。

(4) 続いて、セラミック積層体を長手方向に平行にダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、図 2 に示したような円柱形状のセラミックブロックを作製した。

(5) 次に、上記セラミックブロックの両端面に、粘着剤として熱硬化性ゴム系粘着剤を塗布したPETフィルムからなる保護フィルム（日東電工社製、No. 315）を貼り付けた。なお、この保護フィルムは、上記セラミックブロックの端面と同形状であり、一度の貼り付けでセラミックブロックの端面全体に貼り付けることができる。

(6) 次に、上記シール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部にシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を120℃で乾燥して、図2に示したハニカムフィルタ20のような、多孔質セラミック部材の間、及び、セラミックブロックの外周に形成されたシール材層の厚さが1.0mm、直径が143.8mmで円柱形状のハニカム構造体を製造した。

(7) 次に、得られたハニカム構造体の外周の表面に、 TiO_2 、 SiO_2 を主体とした顔料（シャチハタ社製、商品名：アートラインポップメイト）を用いて、図2に示したような「IN」及び「OUT」の文字を、端面に関する情報として表示した。「OUT」の文字とともに、「平坦化処理面」との文字も併せて表示した。

なお、このようなハニカム構造体を10個製造した。

（実施例2）

実施例1の(2)の工程で、セラミック積層体を作製する際に、多孔質セラミック部材の一端が揃うように積み重ね、さらに、実施例1の(3)の工程を行わなかった以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

なお、多孔質セラミック部材を揃えて積み重ねた側の端面は、平面度が1.0mmであり、その反対側の端面の平面度は2.5mmである。また、本実施例では、揃えて積み重ねた側の端面に「平坦化処理面」との文字を表示した。

また、このようなハニカム構造体は10個製造した。

25 （比較例1）

このハニカム構造体の外周表面に端面に関する情報を表示しなかった以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

なお、このようなハニカム構造体は10個製造した。

実施例1及び比較例1のそれぞれで製造したハニカム構造体について、その周

囲を無機繊維からなるマットで被覆した後、このハニカム構造体を内燃機関の排気通路を構成する配管に挿入した。ここで、実施例で製造したハニカム構造体は、平坦化処理を施した側から挿入した。

その後、上記内燃機関を1000時間連続運転した。

- 5 その結果、実施例1で製造したハニカム構造体は、10個とも特に不都合を生じることなく、使用することができた。

- 一方、比較例1で製造したハニカム構造体では、10個のうち、4個のハニカム構造体で、1000時間連続運転後に、マット部分にズレが生じ、ぐらつきが発生していた。このような不都合が生じたハニカム構造体を調べたところ、
10 平面度の劣る側の端面から挿入されたものであり、しかも、平面度に劣ることに起因して斜めに固定されていたことが明らかとなった。

すなわち、不都合が発生したハニカム構造体は全て、その配管内への挿入する際の向きが間違っていたのである。

15 産業上の利用可能性

本発明のハニカム構造体は、上述した構成を有するため、排気ガスが流入する側と、排気ガスが流出する側とを明確に区別することができる。

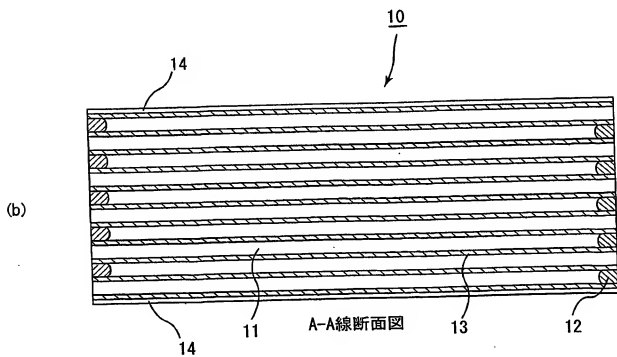
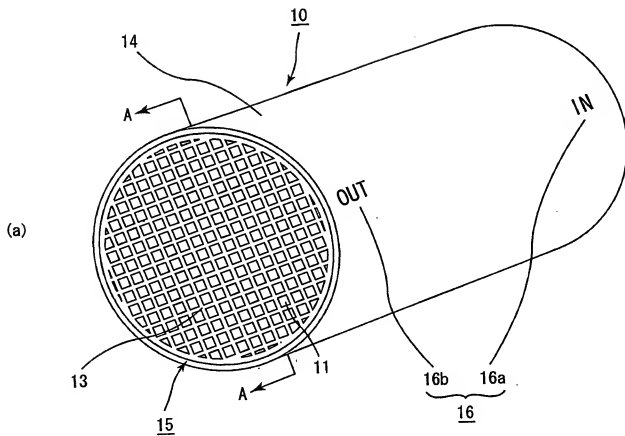
請求の範囲

1. 多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックからなる柱状のハニカム構造体であって、
5 その外周表面及び／又は端面に、前記ハニカム構造体の端面に関する情報が表示されていることを特徴とするハニカム構造体。
2. 前記ハニカム構造体は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状形状の多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されたもので
10 ある請求の範囲 1 に記載のハニカム構造体。
3. 前記貫通孔は、いずれか一方の端部が封止され、他方の端部が開放されており、
前記貫通孔を隔てる隔壁の全部または一部が粒子捕集用フィルタとして機能する
15 ように構成されている請求の範囲 2 に記載のハニカム構造体。
4. 一方の面側で端部が封止された貫通孔と、他方の面側で端部が封止された貫通孔とで開口径、又は、それぞれの端面における開口率が異なる請求の範囲 3 に
20 記載のハニカム構造体。
5. 前記端面に関する情報は、文字、バーコード、インクによる描画、レーザー
1 による描画、及び、ラベルのうちの少なくとも一つにより表示されている請求の範囲 1 ～ 4 のいずれか 1 に記載のハニカム構造体。
6. 前記ハニカム構造体の外周表面に表示された前記端面に関する情報は、い
25 ずれかの端面よりに表示されている請求の範囲 1 ～ 5 のいずれかに 1 に記載のハニカム構造体。
7. 前記多孔質セラミックに排気ガス浄化用触媒が付与されている請求の範囲 1

～6のいずれかに1に記載のハニカム構造体。

1/7

1



2/7

図2

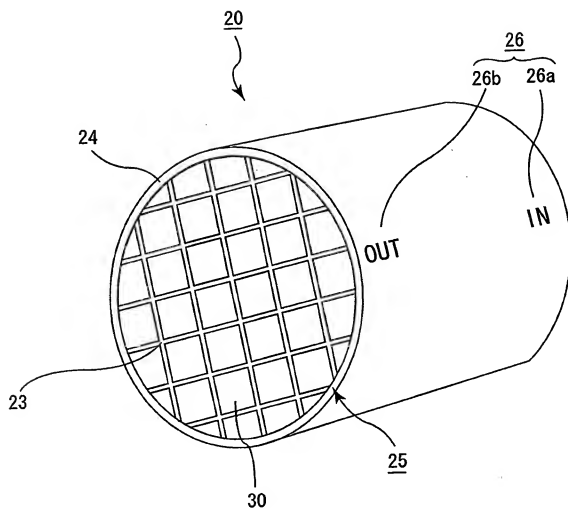
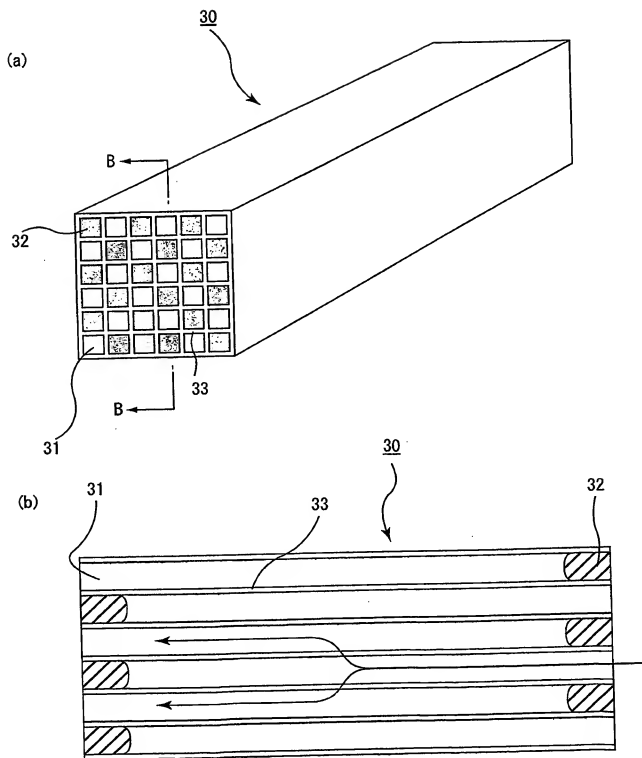


図3



B-B線断面図

4/7

図4

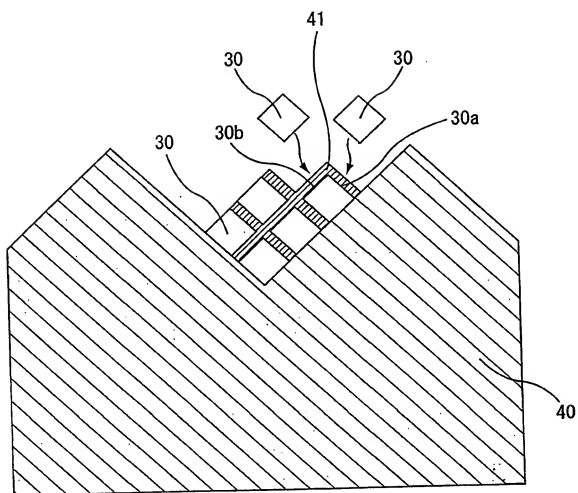


図5

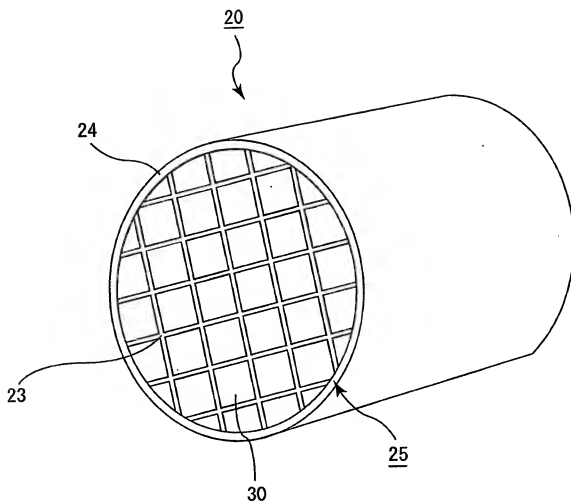
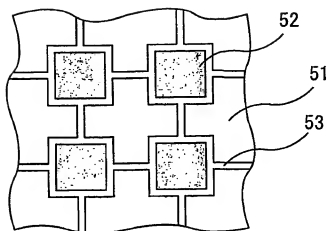
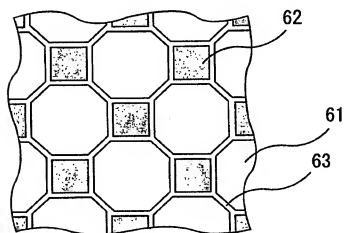


図6

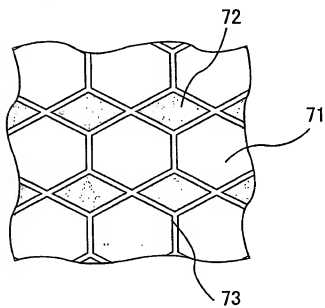
(a)



(b)

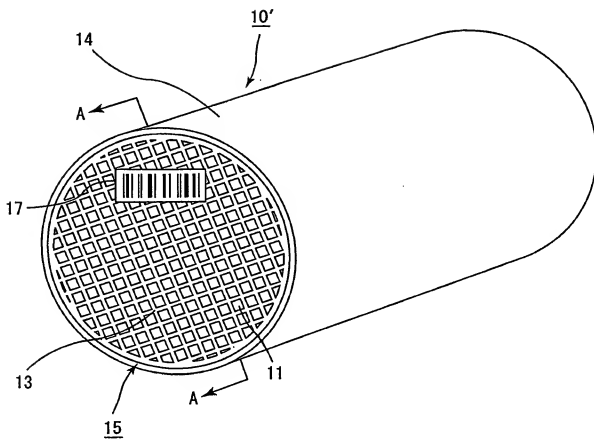


(c)



7/7

図7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ F01N3/02, B01D39/20, B01D46/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ F01N3/02, B01D39/20, B01D46/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-221032 A (NGK Insulators, Ltd.), 09 August, 2002 (09.08.02), Full text; all drawings & WO 02/40215 A1 & US 2003/0000089 A1	1, 5-7 2-4
Y	JP 2002-177719 A (Ibiden Co., Ltd.), 25 June, 2002 (25.06.02), Par. No. [0010]; Fig. 1 (Family: none)	2
Y	JP 5-68828 A (Ibiden Co., Ltd.), 23 March, 1993 (23.03.93), Par. Nos. [0004] to [0007] (Family: none)	3, 4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 September, 2004 (13.09.04)

Date of mailing of the international search report
05 October, 2004 (05.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ F01N 3/02, B01D 39/20, B01D 46/00

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ F01N 3/02, B01D 39/20, B01D 46/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-221032 A (日本碍子株式会社), 200 2.08.09, 全文, 全図 & WO 02/40215 A1 & US 2003/0000089 A1	1, 5-7 2-4
Y	JP 2002-177719 A (イビデン株式会社), 200 2.06.25, 段落0010, 図1 (ファミリーなし)	2
Y	JP 5-68828 A (イビデン株式会社), 1993.0 3.23, 段落0004-0007 (ファミリーなし)	3, 4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 13.09.2004

国際調査報告の発送日

05.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関3丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
亀田 貴志

3T 9719

電話番号 03-3581-1101 内線 3355